## PCT

### WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 4: A23L 2/29, C13D 3/16 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 89/10703

A23L 2/23, C13D 3/16 C13J 1/08, B01D 61/58 C12H 1/16, C12C 3/08

A1 (43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

16. November 1989 (16.11.89)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/CH89/00075

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. April 1989 (26.04.89)

(30) Prioritätsdaten:

1672/88-5

4. Mai 1988 (04.05.88)

CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BU-CHER-GUYER AG [CH/CH]; Maschinenfabrik, CH-8166 Niederweningen (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRESCH, Walter [CH/CH]; Boletstrasse 390, CH-8166 Niederweningen (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BUCHER-GUYER AG; Maschinenfabrik, Patentabteilung, CH-8166 Niederweningen (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), SU, US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS AND INSTALLATION FOR SELECTIVE REMOVAL OF SUGAR FROM BEVERAGES

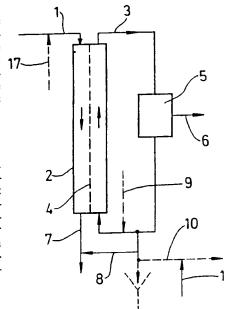
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM SELEKTIVEN ENTFERNEN VON ZUCKER AUS GETRÄNKEN UND ANLAGE ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

#### (57) Abstract

In a process for selective removal in particular of sugar from non-alcoholic or alcoholic beverages, the sugar is first either removed into the permeate or retained in the residue in a membrane separating installation (2) by suitable choice of membrane (4). The sugar is then removed from the permeate or residue by means of a device (5) for removal or conversion of material. The substances remaining in the permeate or residue after removal of the sugar are recycled to the process or to the end product. The process permits high selectivity and enhances the quality of the end product, and the installation is highly cost effective.

#### (57) Zusammenfassung

Zum selektiven Entfernen von insbesondere Zucker aus nichtalkoholischen oder alkoholischen Getränken wird zunächst der Zucker in einer Membrantrennanlage (2) durch entsprechende Wahl der Membran (4) entweder in das Permeat abgeführt oder im Retentat zurückgehalten. Danach wird der Zucker mit Hilfe einer Einrichtung (5) zur Stoff-Entfernung oder Stoff-Umwandlung aus dem Permeat oder aus dem Retentat entfernt. Anschliessend erfolgt eine Rückführung der im Permeat oder im Retentat nach der Entfernung des Zuckers übrig gebliebenen Stoffe zum Prozess oder zum Endprodukt. Mit dem erfindungsgemässem Verfahren lässt sich eine hohe Selektivität und eine Qualitätsverbesserung des Endprodukts bei hoher Wirtschaftlichkeit der Anlage erzielen.



#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

ΑT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Fasso	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BG	Bulgarien	П	Italien	SD	Sudan .
BJ.	Benin	JP	Japan	SE	Schweden
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CG	Kongo	Ц	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	ш	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML.	Mali		
	•				

Verfahren zum selektiven Untfernen von Zucker aus Getränken und Anlage zur Durchführung des Verfahrens

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum selektiven Entfernen von nichtflüchtigen Stoffen, wie Zucker und/oder Säure und/oder Fehlgeschmack verursachenden Stoffen aus nichtalkoholischen oder alkoholischen Getränken mittels Membrantrennverfahren.

Das hauptsächliche Anwendungsgebiet der Erfindung ist die Entzuckerung von vorwiegend alkoholfreien Getränken und daneben auch die Entsäuerung und allgemeine Veredelung von sowohl alkoholfreien als auch alkoholischen Getränken (z.B. Wein, Bier) aus Naturprodukten wie Obst, Früchte, Beeren, Trauben, Gemüse, Getreide, Soja und Produkten der Viehhaltung, z.B. Milch. Mit der allgemeinen Veredelung ist vorwiegend die Entfernung von Fehlgeschmack und Säure gemeint. Die oben erwähnten zu entfernenden Stoffe sind nichtflüchtig. Parallel mit der Entfernung der erwähnten nichtflüchtigen Stoffe können auch flüchtige Stoffe, z.B. Fehlaroma, falls erwünscht, mitentfernt werden. Der Anteil an den gesamten zu entfernenden Stoffe beträgt hier weniger als 25%. Entzuckerung und in geringerem Masse auch die Entsäuerung und Veredelung von Getränken dient dem Zweck, dem Bedürfnis der Verbraucher nach weniger Kalorien, weniger Süssigkeit, Eignung für Diabetiker, weniger Säure etc. nachzukommen.

Es sind bereits verschiedene chemische Verfahren zur Entzukkerung bekannt geworden. Die DE-PS 22'32'093 befasst sich mit der Gewinnung von Zucker aus Melasse nach dem Ionenausschlussharz-Verfahren. Hierbei wird die zucker-

haltige Melasse über eine mit Ionenaustauschharz gefüllte Kolonne geführt, wodurch der Zucker ausgeschieden wird. Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von Sacherose aus Melasse ist durch die US-PS 3'997'357 bekannt. Die zuckerhaltige Melasse wird mit Kalk vermischt und durch anschliessendes Filtern die Sacherose gewonnen. Schliesslich zeigt die EP-OS 0'047'518 ein Verfahren, bei dem die Sacherose durch Kontakt der zukkerhaltigen Mischung mit Adsorbern gewonnen wird.

Diese bekannten, chemischen Verfahren ergeben eine ungenügende Qualität für Getränke-Zwecke, da die Entzuckerung zu wenig selektiv ist. Das Ziel dieser Verfahren ist vor allem die Gewinnung von Zucker, weshalb die Selektivität von untergeordneter Bedeutung ist.

Die Anwendung von Membrantrennverfahren ist bei der Entalkoholisierung von Getränken an sich bekannt. Hierbei werden die flüchtigen Alkoholskoffe durch die Membran in das Permeat abgeführt. Diese bekannten Verfahren zur Entalkoholisierung sind jedoch nicht ohne weiteres auf das Entfernen von Zucker aus Getränken wegen des wesentlich höheren Molekulargewichtes und der nichtflüchtigen Verbindungen wie Zukker, Säure, Geschmacksstoffe übertragbar und für diesen Zweck auch nicht geeignet. Für die Entalkoholisierung mittels Membranverfahren, müssen deshalb Membranen mit sehr niedrigen Trenngrenzen eingesetzt werden. Bei Anwendung von Umkehrosmose und Umkehrosmose kombiniert mit Dialyse, liegt es im Bereiche der reinen Umkehrosmose, z.B. 92-99 % Salz-Rückhalt, bezogen auf 0,5 % wässrige Na Cl-Lösung, 40bar Transmembrandruck und 20 Grad C Prozesstemperatur. Ferner erfolgt die Abtrennung von Alkohol aus dem Permeat-Kreislauf mittels sog. Flüssig-Flüchtig-Trennverfahren, z.B. Destillation, nichtflüchtige Komponenten, wie Zucker, Säure, Geschmacksstoffe lassen sich damit nicht selektiv abtrennen.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, die genannten Nachteile zu vermeiden und ein Verfahren der eingangs erwähnten Art zu schaffen, das bei hoher Wirtschaft-lichkeit eine Verbesserung der Qualität des Endprodukts gewährleistet.

Diese Aufgabe wird gemäss der Erfindung dadurch gelöst, dass nach der Durchführung des Membrantrennverfahrens der abgetrennte Stoff aus dem Permeat oder der zurückgehaltene Stoff aus dem Retentat durch physikalische, chemische oder biotechnologische Verfahren entfernt oder umgewandelt wird und anschliessend die nach dem Entfernen oder Umwandeln übrig gebliebenen Stoffe mindestens teilweise wieder in den Prozess oder zum Endprodukt zurückgeführt werden.

Die Leistung der Anlage wird erhöht, wenn das Membrantrennverfahren aus einer Kombination von Dialyse und Umkehrosmose besteht und die Abtrennung durch erhöhten Transmembrandruck und durch Konzentrationsdifferenz erfolgt.

Vorteilhafterweise liegt der Trennbereich der Membrantrennanlage im Grenzbereich von niedermolekular und makromolekular bzw. im Grenzbereich von Umkehrosmose und Ultrafiltration.

Nach einem weiteren Ausführungsmerkmal der Erfindung arbeitet die Membrantrennanlage nach dem Ultrafiltrationsverfahren mit einer Trenngrenze von maximal 5000 Dalton.

Zum Entfernen des Stoffes aus dem Permeat oder aus dem Retentat der Membrantrennanlage können mit Vorteil bekannte u.a. für Abtrennung nichtflüchtiger Stoffe anwendbare physikalische Verfahren wie chromotographische Verfahren, Schichtenfilter, geschmacksverändernde Kellerbe handlungsverfahren sowie Flüssig/Flüssig-Extraktions verfahren sowie chemische Verfahren wie chemische Ausfäll-Verfahren eingesetzt werden.

Für die Stoff-Entfernung durch Stoff-Umwandlung werden vorteilhafterweise biotechnologische Verfahren wie Fermentation sowie enzymatische Verfahren angewandt.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung ist das Permeat der Membrantrennanlage mindestens teilweise im Kreislauf geführt und die Einrichtung zur Stoff-Entfernung oder Stoff-Umwandlung im Permeatkreislauf angeordnet.

Die Leitung der Anlage wird dadurch verbessert, dass das Permeat nach der Stoff-Entfernung oder Stoff-Umwandlung mindestens teilweise in das Retentat nach der Membrantrennanlage zurückgeführt wird.

Zur Herstellung eines mehr oder weniger süssen, entalkoholisierten oder leicht alkoholischen Getränks ist nach einem Ausführungsbeispiel der Erfindung im Permeatkreislauf der Membrantrennanlage ein Fermenter angeordnet, in welchem der im Permeat enthaltene Zucker in Alkohol umgewandelt wird, dass der Alkohol vorzugsweise in einer anschliessenden Entalkoholisierungseinrichtung oder mittels Extraktion durch Zuführung eines zweiten Getränks mindestens teilweise entfernt wird und das entzuckerte und entalkoholisierte oder leicht alkoholische Permeat wieder in den Permeatkreislauf nach dem Fermenter zurückgeführt wird.

Um zu verhindern, dass zu viel Aromastoffe in das Permeat diffundieren, ist gemäss einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung der Membrantrennanalge eine ebenfalls nach dem Membranverfahren arbeitende Trenneinrich

tung vorgeschaltet, in die der Rohsatt eingeleitet und als Retentat zur Retentatseite der Membrantrennanlage geführt wird, wobei das die Armomastoffe enthaltende Permeat in das Retentat nach der Membrantrennanlage eingeleitet wird.

Zweckmässigerweise liegt die Trenngrenze der vorgeschalteten Trenneinrichtung tiefer als die Trenngrenze der Membrantrennanlage, jedoch ebenfalls im Grenzbereich von Umkehrosmose und Ultrafiltration.

In einer anderen Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Stoff-Entfernung oder Stoff-Umwandlung auf der Retentatseite nach der Membrantrennanlage. Dabei wird die Membran der Membrantrennanlage zweckmässigerweise so gewählt, dass das Permeat vorwiegend die im Endprodukt erwünschten und das Retentat die zu entfernenden oder umzuwandelnden Stoffe enthält.

Neben einer Anwendung für Getränke lässt sich das Verfahren auch zur Isolierung und Anreicherung von Zucker bei der Gewinnung von Zucker aus zuckerhaltigen Lösungen, insbesondere im Zusammenhang mit einer Zuckerlösung, gewonnen durch den enzymatischen Abbau von Zellulose, z.B. aus Holz, anwenden.

Bei einer besonders vorteilhaften Ausführung der Erfindung zur Herstellung eines alkoholfreien oder alkoholreduzierten Getränks wird der im Retentat der Membrantrennanlage enthaltene Zucker durch Fermentation in Alkohol umgewandelt, der Alkohol durch eine anschliessende Entalkoholisierung mindestens teilweise entfernt und danach die im Permeat enthaltenen Aromastoffe, Extrakte, Salze, Säuren etc. dem Retantat nach der Fermentation und Entalkoholisierung wieder zugeführt.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, dass durch die Kombination von Membrantrennverfahren und anschliessender Stoffenfernung oder Stoffumwandlung eine hohe Selektivität und damit Qualität erzielt wird. Das nach dem erfindungsgemässen Verfahren entzuckerte und/oder entsäuerte Getränk weist eine hohe Qualität auf und ist weitgehend besonderen Verbraucherbedürfnissen angepasst. Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht auch eine Veredelung des Getränks durch die Entfernung von Fehlgeschmack, der durch die Verwertung von schlechtem Rohmaterial, ungünstige Verarbeitung oder zu lange Lagerung entstehen kann. Die Entzuckerung und Veränderung des Verhältnisses von Zucker zu Säure ermöglicht eine weitere Anspassung an spezifische Verbraucher-Bedürfnisse, z.B. durch Herstellung spezieller, durstlöschender Getränke wie Apfelsaft mit wenig Zucker und einem erhöhten Säure/Zucker-Verhältnis. Ausserdem lässt sich je nach Trennbereich der Membrane ein Produkt mit gutem Gehalt an Farbstoffen, Extraktionsstoffen, Gerbstoffe etc. erzielen. Neben dem Geschmack lässt sich als Nebeneffekt auch das Aroma positiv beeinflussen, z.B. durch bei der Fermentation entstehenden die neuen interessanten Aromastoffe oder durch herausnehmen von Fehlaroma mittels z.B. Ad- und Absorbtionsverfahren.

Die Erfindung ist in der folgenden Beschreibung und der Zeichnung, die mehrere Ausführungsbeispiele darstellt, näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Darstellung der erfindungsgemässen Anlage mit Stoff-Entfernung bzw. Stoff-Umwandlung auf der
  Permeatseite,
- Fig. 2 die Anlage nach Fig. 1 mit Entzuckerung durch Fermentation sowie einer

Einrichtung zur Aroma-Rückgewinnung und

Fig. 3 ein weiteres Ausführungsbeispiel mit Stoff-Entfernung bzw. Stoff-Umwandlung auf der Retentatseite.

Der Rohsaft, dem der Zucker entzogen werden soll, wird gemäss Fig. 1 über eine Leitung 1 einer Membrantrennanalge 2 zugeführt. Die Membrantrennanlage 2 besteht aus einer kombinierten Dialyse/Umkehrosmose-Anlage, bei der das Permeat im Gegenstrom zum Retentat fliesst. Die Anlage ist mit einem Spezialmodul ausgerüstet, der einen Permeatkreislauf 3 im Gegenstrom zum Retentatstrom ermöglicht. Es ist jedoch auch die Verwendung einer Ultrafiltrationsanlage mit dem gleichen Spezialmodul möglich. Der bevorzugte Trennbereich der Membrantrennanlage 2 liegt im Grenzbereich von niedermolekular und makromolekular, also im Grenzbereich zwischen Umkehrosmose und Ultrafiltration, deren maximale Trenngrenze 5000 Dalton beträgt. In diesem Bereich werden Farbstoffe noch zurückgehalten. Ferner passieren makromolekulare Stoffe, z.B. Extraktstoffe, Polyphenole etc. die Membran 4 der Membrantrennanlage 2 in stark verringertem Masse.

Im Permeatkreislauf 3 ist eine Einrichtung 5 zur selektiven Stoff-Entfernung oder Stoff-Umwandlung angeordnet. Über eine Leitung 6 werden die zu entfernenden oder umzuwandelnden Stoffe wie z.B. Zucker, Säure, Fehlgeschmack, Alkohol aus Zucker, Salze aus Zucker oder Säure etc. abgeführt. Das im Gegenstrom zum Retentat fliessende Permeat ist im Kreislauf geführt und wird an der unteren Permeatseite wieder in die Membrantrennanlage 2 eingeleitet. Das von dem unerwünschten Stoff befreite Getränk verlässt als Retentat über eine Leitung 7 die Membran

trennanlage 2. Ein Teil des Permeats wird nach der Entfernung des Stoffes über eine Leitung 8 wieder in das Retentat nach der Membrantrennanlage 2 zurückgeführt.

In der Einrichtung 5 wird der im Permeat enthaltene Zucker, Säure oder Fehlgeschmacksstoff durch den Einsatz physikalischer, chemischer oder biotechnologischer Verfahren entfernt oder in getränkeverträgliche Stoffe umgewandelt. Dadurch, dass die Membran 4 der Membrantrennanlage 2 in der Trenngrenze wo gewählt ist, dass primär die zu entfernenden Stoffe diffundieren und zusätzlich auf die Permeatseite ein selektives Stoffentfernungsverfahren eingesetzt wird, entsteht insgesamt eine erhöhte Selektivität gegenüber den einzelnen Schritten. Bei Anwendung von einzelnen Schritten besteht die Gefahr, dass zu viel herausgenommen wird.

Die Einrichtung 5 zur selektiven Stoffentfernung kann beispielsweise in bekannter Weise nach dem Ausfäll-Verfahren arbeiten. Insbesondere zur Entfernung von Zucker kann das bekannte Stefan-Verfahren oder ähnliche Prozesse eingesetzt werden. Zur Entfernung von Säure eignen sich die bekannten Kellerbehandlungsmethoden, sowie enzymatische Verfahren. Ausserdem lassen sich auch chromatografische Verfahren, wie z.B. das Ionen-Ausschlussverfahren zur Entfernung von Zucker einsetzen. Zur Entfernung von Fehlgeschmack sind z.B. Ad- und Absorptionsverfahren, z.B. mittels Aktiv-Kohle, geeignet. Ferner können Schichtenfilter verwendet werden, wobei die Eigenschaft der Filterschichten ausgenutzt wird, nicht nur rein mechanisch zu filtrieren, sondern auch Kolloide zu binden. Im Prinzip lassen sich zur Stoff-Entfernung auch alle ge-Kellbehandveredelnden schmacksverändernden resp. lungs-Verfahren und -Mittel einsetzen. Dabei ist die Wirkung beim erfindungsgemässen Verfahren gegenüber konventionellen Verfahren sanfter, da nur das Permeat behandelt wird.

Schliesslich kann die Stoff-Entfernung auch mittels Flüssig/Flüssig-Extraktion durchgeführt werden. Hierzu wird dem Permeatkreislauf 3 Mineralwasser und/oder wenigstens ein weiteres Getränk sowie eventuelle Zusatzstoffe über eine Leitung 9 zugeführt. Beide Flüssigkeiten werden mit dem zu entfernenden Stoff, z.B. Zucker, im Permeatkreislauf 3 angereichert und über eine Leitung 10 als weiteres Getränk, das jetzt den aus dem ersten Getränk entfernten Zucker enthält, abgeführt. Über eine Leitung 11 können dem weiteren Getränk noch Zusätze beigemischt werden. Das erste, entzuckerte Getränk verlässt als Retentat durch die Leitung 7 die Membrantrennanlage 2. Zur Verstärkung des Stoffaustausches lassen sich auch entsprechende Extraktionsapparate in bekannter Ausführung einsetzen.

Anstelle der Stoff-Entfernung kann in der Einrichtung 5 auch eine Stoff-Umwandlung durchgeführt werden. Hierzu sind die im Getränkesektor bereits gebräuchlichen biotechnologischen Verfahren besonders geeignet. Gemäss Fig. 2 ist im Permeatkreislauf 3 ein Fermenter 12 angeordnet, der den im Permeat enthaltenen Zucker in Alkohol umwandelt. Falls die Herstellung eines leicht alkoholischen Getränkes erwünscht ist, wird der Alkohol im Permeat belassen. Da höchstens so viel Alkohol entsteht, wie entsprechend Zucker im Permeat ist, ergibt sich je nach Wunsch ein mehr oder weniger süsses alkoholisches Getränk. Dadurch erübrigt sich eine Zugabe von fremden Lösungsmitteln wie es nach einer Entalkoholisierung mit herkömmlichen Verfahren oft notwendig ist, um wieder auf einen gewünschten Körper des Getränkes zu kommen. Soll dagegen der Alkohol reduziert werden, kann das Permeat durch den Einsatz bekannter Verfahren ganz oder teilweise entalkoholisiert werden. Hierzu wird das mit Alkohol

einer Entalkoholisierungsanlage 14 zugeführt, in welcher der Alkohol entfernt wird. Das entalkoholisierte Permeat wird über eine Leitung 15 wieder in den Permeatkreislauf 3 nach dem Fermenter 12 eingeleitet. Das entzuckerte und entalkoholisierte Permeat wird zusammen mit Wasser, Extrakte, Säure, Salze, Aromareste einschliesslich neuer Aromastoffe aus der Fermentation in die untere Permeatseite der Membrantrennanlage 2 eingeleitet und ein Teil davon über die Leitung 8 ins Retentat zurückgeführt.

Im Permeatkreislauf 3 kann ein Entsäuerungsprozess 16 vorgesehen werden, in welchem dem Permeat zusätzlich oder alternativ zur Entzuckerung Säure entzogen wird.

Anstelle der Entalkoholisierungsanlage 14 kann analog zu der bereits beschriebenen Entzuckerung durch Flüssig/Flüssig-Extraktion der Alkohol durch Zuführen eines zweiten Getränks aus dem Permeat herausextrahiert und damit ein zweites, alkoholisches Getränk gewonnen werden.

Als weitere Massnahme zur Stoff-Umwandlung können auch enzymatische Verfahren in der Einrichtung 5 durchgeführt werden. Zu diesen Verfahren zählt beispielsweise die sog. Navinginase, die zur Entbitterung von Grapefruit-Saft eingesetzt und bekannt geworden ist. Da die Enzyme auf der Permeatseite praktisch nicht verloren ge-hen, bedeuten die enzymatischen Verfahren gleichzeitig auch eine Konsteneisparung.

Zur Kompensation des Wassers, das zusammen mit den zu entfernenden Stoffen durch die Membran 4 der Membrantrennanlage 2 ins Permeat diffundiert, wird dem Rohsaft vor seinem Eintritt in die Membrantrennanlage 2 über eine Leitung 17 Getränke-Verdünnungswasser zugeführt. Eine

weitere Kompensation des Wassers ist dadurch gegeben, dass ein Ceil des entzuckerten oder umgewandelten Permeats über die Leitung 8 in das Retentat zurückgeführt wird.

Die Anlage nach Fig. 2 kann zusätzlich mit Aroma-Rückgewinnungseinrichtung 18 ausgerüstet werden. Diese besteht aus einer der Membrantrennanlage 2 vorgeschalteten Trenneinrichtung 19, die vorzugsweise zur Vermeidung einer qualitätsschädigenden Wärmebelastung des Getränkes ebenfalls nach dem Membrantrennverfahren arbeitet. Über die Leitung 1 wird der Rohsaft in die Trenneinrichtung 19 eingeleitet und gelangt als Retentat über eine Leitung 20 in die Membrantrennanlage 2. Das vorwiegend aus Aromastoffen und etwas Zucker bestehende Permeat der Trenneinrichtung 19 wird über eine Leitung 21 nach der Membrantrennanlage 2 in das Retentat zurückgeführt. Dadurch wird verhindert, dass z.B. bei der Entzuckerung und/oder Entsäuerung zu viele Aromastoffe durch die Membran 4 der Membrantrennanlage 2 ins Permeat diffundieren und bei der Behandlung auf der Permeatseite geschädigt werden oder verloren gehen. Eine solche Einrichtung ist angebracht, wenn aus Gründen der Leistung mit relativ hohen Drücken gefahren wird oder eine extrem hohe Qualität erzielt werden soll. Eine hohe Konzentrierung und hohe Trennschärfe ist nicht erforderlich, da das entzogene Aroma sofort wieder dem Retentatstrom zugeführt wird. Voraussetzung ist allerdings, dass der Saft nicht nachträglich konzentriert wird. Die Trenneinrichtung 19 besitzt vorzugsweise eine etwas tiefere Trenngrenze als die Membrantrennanlage 2, liegt aber vorzugsweise auch im Übergangsbereich von Umkehrosmose und Ultrafiltration.

In Fig. 3 ist ein Ausführungsbeispiel der Erfindung dargestellt, bei dem die Einrichtung 5 zur selektiven Stoff-Entfernung oder Stoff-Umwandlung im Retentatstrom nach der Membrantrennanlage 2 angeordnet ist. Durch entsprechende Wahl der Membran 4 verbleiben im Retentat, das die Membrantrennanlage 2 über die Leitung 7 verlässt, vorwiegend die zu entfernenden Stoffe. Für eine Entzuckerung liegt die Trenngrenze der Membran 4 vorzugsweise im Uebergangsbereich von Umkehrosmose und Ultrafiltration. Das Permeat, das über die Leitung 22 abfliesst, enthält vorwiegend die im Endprodukt erwünschten Stoffe. Dies hat den Vorteil, dass das Getränk keine Veränderungen infolge der Behandlungsmethoden zur Stoff-Entfernung oder Stoff-Umwandlung erfährt. Für die auf der Retentatseite stattfindende Stoff-Entfernung bzw. Stoff-Umwandlung gilt das gleiche wie in den Ausführungsbeispielen gemäss Fig. 1 und 2 beschrieben.

Erfolgt im Ausführungsbeispiel nach Fig. 3 die Stoff-Umzur Entzuckerung eines bestimmten Getränks durch Fermentation, also durch den Einsatz des Fermenters 12, so lässt sich dadurch ein Getränk mit leichtem Alkoholgehalt, wenig Zucker und einem hohen Gehalt an Aroma, Extrakte, Säuren und Salze des ursprünglichen Getränks herstellen. Der im Retentat durch entsprechende Wahl der Membran 4 zurückgehaltene Zucker wird im Fermenter 12 in Alkohol umgewandelt. Durch eine anschliessende Entalkoholisierung wird der Alkoholgehalt zumindest reduziert. Die hierbei auftretenden Aromaverluste sind gering, da die im ursprünglichen Getränk enthaltenen Aromastoffe, Extrakte, Salze, Säuren und die in geringem Masse Zucker schon vorher zusammen mit dem Wasser in das Permeat diffundieren, das dem Retentat nach der Entzuckerung und Entalkoholisierung wieder zugeführt wird und zusammen mit dem Retentat das neue alkoholreduzierte oder alkoholfreie, entzuckerte Getränk bildet.

Es besteht auch die Möglichkeit, die Anlage nach Fig. 3

mit der Anlage nach Fig. 1 oder 2 zu kombinieren.

#### PATENTANSPRUECHE

- 1. Verfahren zum selektiven Entfernen von nichtflüchtigen Stoffen, wie Zucker und/oder Säure und/oder Fehlgeschmack verursachenden Stoffen aus nichtalkoholischen oder alkoholischen Getränken oder zuckerhaltigen Lösungen mittels Membrantrennverfahren und weiteren Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Durchführung des Membrantrennverfahrens der abgetrennte Stoff aus dem Permeat oder der zurückgehaltene Stoff aus dem Retentat durch für Abtrennung nichtflüchtiger Stoffe geeignete physikalische sowie chemische oder biotechnologische Verfahren entfernt oder umgewandelt wird und anschliessend die nach dem Entfernen oder Umwandeln übrig gebliebenen Stoffe mindestens teilsweise wieder in den Prozess oder zum Endprodukt zurückgeführt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Membrantrennverfahren aus einer Kombination von Dialyse und Umkehrosmose besteht und die Abtrennung durch erhöhten Transmembrandruck und durch Konzentrationsdifferenz erfolgt.

- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dacurch gekennzeichnet, dass der Trennbereich der Membrantrennanlage (2) im Grenzbereich von niedermolekular und makromolekular bzw. im Grenzbereich von Umkehrosmose und Ultrafiltration liegt.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Membrantrennanlage (2)
  - nach dem Ultrafiltrationsverfahren arbeitet und eine Trenngrenze von maximal 5000 Dalton aufweist.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfernen des Stoffes aus dem Permeat oder aus dem Retentat der Membrantrennanlage (2) durch chemische Ausfälle erfolgt.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zum Entfernen des Stoffes aus dem Permeat oder aus dem Retentat chromatographische Verfahren verwendet werden.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zum Entfernen des Stoffes aus dem Permeat oder aus dem Retentat Ad- und Absorptionsverfahren eingesetzt werden.

- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zum Entfernen des Stoffes aus dem Permeat oder aus dem Retentat Schichtenfilter verwendet werden.
  - 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zum Entfernen des Stoffes aus dem Permeat oder aus dem Retentat geschmacksverändernde resp. veredelnde Kellerbehandlungs-Verfahren und -Mittel verwendet werden.
- 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfernen des Stoffes aus dem Permeat oder aus dem Retentat durch Flüssig/Flüssig-Extraktion erfolgt.
- 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfernen des Stoffes aus dem Permeat oder aus dem Retentat durch Stoffumwandlung mittels biotechnologischer Verfahren erfolgt.
- 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoffumwandlung durch Fermentation erfolgt.
- 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfernen des Stoffes aus

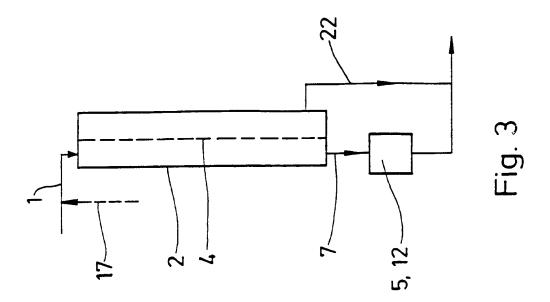
dem Permeat oder aus dem Retentat durch Stoffumwandlung mittels enzymatischer Verfahren erfolgt.

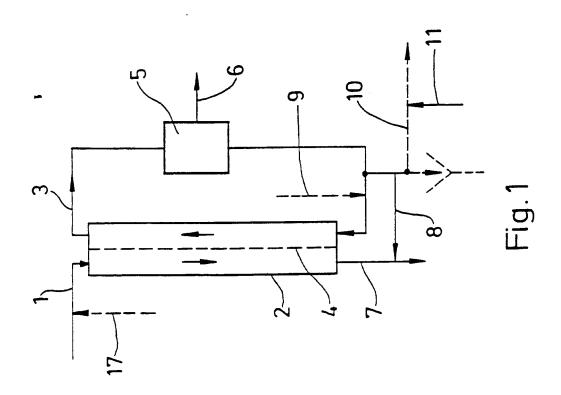
- 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Permeat der Membrantrennanlage (2) mindestens teilweise im Kreislauf geführt ist und die Einrichtung (5) zur Stoff-Entfernung oder Stoff-Umwandlung im Permeatkreislauf (3) angeordnet ist.
- 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Permeat nach der Stoff-Entfernung oder StoffUmwandlung mindestens teilweise in das Retentat nach der Membrantrennanlage (2) zurückgeführt wird.
- 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass im Permeatkreislauf (3) ein Fermenter (12) angeordnet ist, in welchem der im Permeat enthaltene Zucker in Alkohol umgewandelt wird, der Alkohol in einer anschliessenden Entalkoholisierungseinrichtung (14) oder mittels Extraktion durch Zuführung wenigstens eines weiteren Getränks mindestens teilweise entfernt wird und das entzuckerte und entalkoholisierte oder alkoholische Permeat wieder in den Permeatkreislauf (3) nach dem Fermenter (12) zurückgeführt wird.

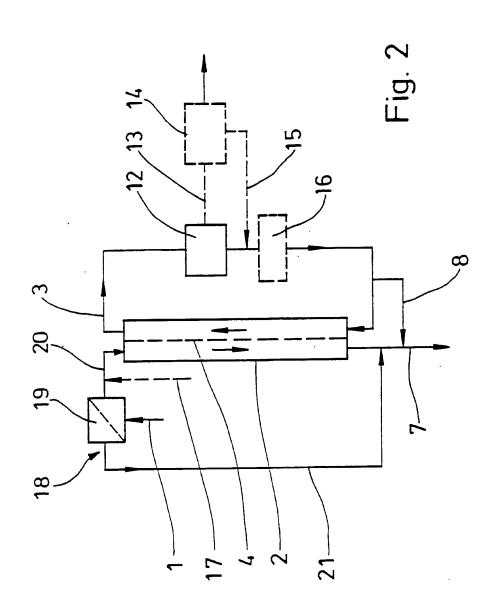
- 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Membrantrennanlage (2) eine ebenfalls nach dem Membranverfahren arbeitende Trenneinrichtung (19) vorgeschaltet ist, in die der Rohsaft eingeleitet und als Retentat zur Retentatseite der Membrantrennanlage (2) geführt wird, wobei das die Aromastoffe enthaltende Permeat in das Retentat nach der Membrantrennanlage (2) eingeleitet wird.
- 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Trenngrenze der vorgeschalteten Trenneinrichtung (19) tiefer als die Trenngrenze der Membrantrennanlage (2), jedoch im Grenzbereich von Umkehrosmose und Ultrafiltration liegt.
- 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Stoff-Entfernung
  oder Stoff-Umwandlung auf der Retentatseite nach
  der Membrantrennanlage (2) erfolgt.
- 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran (4) der Membrantrennanlage (2) so gewählt wird, dass das Permeat vorwiegend die im Endprodukt erwünschten und das Retentat die zu ent fernenden oder umzuwandelnden Stoffe enthält.

21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet,
dass zur Herstellung eines alkoholfreien oder alkoholreduzierten Getränkes der im Retentat enthaltene
Zukker durch Fermentation in Alkohol umgewandelt,
der Alkohol durch eine anschliessende Entalkoholisierung mindestens teilweise entfernt wird und da

nach die im Permeat enthaltenen Aromastoffe, Extrakte, Salze, Säuren dem Retentat nach der Fermentation und Entalkoholisierung wieder zugeführt werden.







# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/CH 89/00075

I. CLAS	SIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several class	sification symbols apply, Indicate all) *		
Accordin	ig to international Patent Classification (IPC) or to both N	ational Classification and IPC	D 61/58.	
Int.C	C1 A 23 L 2/30, C 13 D 3/1	.6, C 13 0 1/00, D 01	2 02, 50,	
	C 12 H 1/16, C 12 G 3/0	8		
II. FIELD	S SEARCHED Minimum Docum	nentation Searched 7		
Classificat	tion System	Classification Symbols		
CHESSITICAL	gen System ;			
Int.C		J, B 01 D, C 12 H,	C 12 G	
	Documentation Searched other to the Extent that such Document	er than Minimum Documentation hts are included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
	Citation of Document, 11 with indication, where a	percentate, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No. 13	
X	EP, A, 0174594 (THE TEXAS SYSTEM) 19 March 1986 figures 1-3	A & M UNIVERSITY	1-21	
A	US, A, 3865960 (KARL WUCH 11 February 1975, see	1		
A	GB, A, 2163062 (BUCHER-GU FABRIK) 19 February 1	GB, A, 2163062 (BUCHER-GUYER AG MASCHINEN-FABRIK) 19 February 1986, see claims 1-19		
A	EP, A, 0047518 (UOP) 17 M see claim 1, cited in	0047518 (UOP) 17 March 1982, claim 1, cited in the application		
A	FR, A, 2190918 (PFEIFER 8 1 February 1974, see & DE, A, 2332093-{cit	(PFEIFER & LANGEN) 1974, see claim 1, 332093-{cited in the applicatio		
A	us, A, 3997357 (KARLHEINZ et al.) 14 December I cited in the applicat	1976, see claim 1,	1 .	
"A" d "E" e fi "L" d "O" d	cial categories of cited documents: 10 iocument defining the general state of the art which is no considered to be of particular relevance parlier document but published on or after the international fling date document which may throw doubts on priority claim(s) of which is cited to establish the publication date of anothe citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition of ther means	al "X" document of particular relevan cannot be considered novel or involve an inventive step document of particular relevan cannot be considered to involve document is combined with one ments, such combination being in the art.	ce; the claimed invention cannot be considered to ce; the claimed invention an inventive step when the or more other such docu-	
ĭ	ater than the priority date claimed			
	RTIFICATION	Date of Mailing of this International Sci	earch Report	
	the Actual Completion of the International Search	2 October 1989 (02		
	eptember 1989 (07.09.89)	2 October 1989 (U2		
	OPEAN PATENT OFFICE			

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

CH 8900075 SA 28105

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 22/09/89

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0174594	19-03-86	US-A- 464390 AU-B- 57918 AU-A- 469868 CA-A- 124354 JP-A- 6111167	1 17-11-88 5 13-03-86 0 25-10-88
US-A- 3865960	11-02-75	None	
GB-A- 2163062	19-02 <b>-</b> 86	CH-B- 66406 AU-A- 187538 AU-B- 57637 AU-A- 441818 DE-A- 351788 FR-A,B 257122 GB-A,B 220480	8 06-10-88 1 25-08-88 5 20-02-86 6 20-02-86 3 11-04-86
EP-A- 0047518	17-03-82	US-A- 433377 JP-A- 5708330	
FR-A- 2190918	01-02-74	DE-A, C 223178 DE-A- 223209 DE-A, C 225786 BE-A- 80155 GB-A- 141145 NL-A- 730916 SE-B- 38538	3 03-01-74 4 30-05-74 6 15-10-73 5 22-10-75 6 02-01-74
US-A- 3997357	14-12-76	None	

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 89/00075

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC					
Int.CI4. A 23 L 2/30, C 13 D 3/16, C C 12 H 1/16, C 12 G 3/08	13 J 1/08, B 01 D 61/5	8,			
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE					
Recherchierter f	Mindestp/üfstoff <sup>7</sup>				
Klassificationssystem	Klassifikationssymbole				
Int. Gl.4 A 23 L, C 13 D, C 1	3 J, B 01 D, C 12 H, C	12 G			
	gehörende Veröffentlichungen, soweit diese ten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>				
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN9					
Art* Kennzeichnung der Veröffentlichung 11, soweit erforderlich	ch unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. 13			
X EP, A, 0174594 (THE TEXAS A SYSTEM) 19. März 1986 siehe Ansprüche 1-43; F		1-21			
A US, A, 3865960 (KARL WUCHER 11. Februar 1975 siehe Anspruch 1		1			
A GB, A, 2163062 (BUCHER-GUYE 19. Februar 1986 siehe Ansprüche 1-19	R AG MASCHINENFABRIK)	1-21			
A EP, A, 0047518 (UOP) 17. März 1982 siehe Anspruch 1		1			
in der Anmeldung erwähnt					
A FR, A, 2190918 (PFEIFER & L 1. Februar 1974	ANGEN)	·1			
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 10: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist st. Erfindung zugrundeliegenden Trioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldeding nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erbinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden."  "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist  IV. BESCHEINIGUNG  Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  **A" Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum der dem Prioritätsdatum veröffent ist und mit der Anmeldedung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung einen Fachmann naheliegend ist  "Weröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist  Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist  **A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist  **Absendedatum des internationalen Anmeldedatum der Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Täti					
Internationale Recherchenbehörde Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten					
Europäisches Patentamt	T	K. WILLIS			

•	HLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)  Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr, Anspruch Nr.
	and the same of th	
-	siehe Anspruch 1	
	& DE, A, 2332093 (in der Anmeldung erwähnt)	
	en en	
Α.	US, A, 3997357 (KARLHEINZ W.R. SCHOENROCK et al.)	1
	14. Dezember 1976	
	siehe Anspruch 1	
į.	in der Anmeldung erwähnt	
- }		
1		
- {		
- 1		,
]		
1		
- [		
- 1		
- 1		
İ		
1		
1	•	
-		
1		
- 1		
	•	
1	•	
]		
		1

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

CH 8900075 SA 28105

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenhericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 22/09/89
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP-A- 0174594	19-03-86	AU-B- AU-A- CA-A-	4643902 579181 4698685 1243540 1111673	17-02-87 17-11-88 13-03-86 25-10-88 29-05-86	
US-A- 3865960	11-02-75	Keine			
GB-A- 2163062	19-02-86	AU-B- AU-A- DE-A- FR-A,B	664068 1875388 576371 4418185 3517886 2571223 2204808	15-02-88 06-10-88 25-08-88 20-02-86 20-02-86 11-04-86 23-11-88	
EP-A- 0047518	17-03-82		4333770 7083300	08-06-82 25-05-82	
FR-A- 2190918	01-02-74	DE-A- DE-A,C BE-A- GB-A-	2231784 2232093 2257864 801556 1411455 7309166 385382	17-01-74 03-01-74 30-05-74 15-10-73 22-10-75 02-01-74 28-06-76	
US-A- 3997357	14-12-76	Keine			